

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
12 juillet 2001 (12.07.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/49760 A1(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>:  
C08F 214/28[FR/FR]: 76, rue Charles Bonaparte, F-34080 Montpellier  
(FR).(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/CA00/01589(74) Mandataires: MARCOUX, Paul etc.; Swabey Ogilvy  
Renault, 1981 McGill College Avenue, Suite 1600, Mon-  
tréal, Québec H3A 2Y3 (CA).(22) Date de dépôt international:  
29 décembre 2000 (29.12.2000)(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
2,293,845 29 décembre 1999 (29.12.1999) CA  
2,299,621 24 février 2000 (24.02.2000) CA(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasi-  
en (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): HY-  
DRO-QUÉBEC [CA/CA]; 75, boulevard René-Lévesque  
ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).

(72) Inventeurs; et

Publiée:

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): AMÉDURI,  
Bruno, Michel [FR/FR]; 28, rue Treille Muscate, F-34090  
Montpellier (FR). ARMAND, Michel [CA/CA]; 2965, rue  
Fendall, Montréal, Québec H3T 1N2 (CA). BOUCHER,  
Mario [CA/CA]; 200, boulevard des Écureuils, St-Étienne-  
des-Grès, Québec G0X 2P0 (CA). MANSERI, Abdellatif

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.(54) Title: HEXAFLUOROPROPENE-BASED FLUOROSULFONATED ELASTOMERS WITH A LOW GLASS TRANSITION  
TEMPERATURE, CONTAINING NEITHER TETRAFLUOROETHYLENE NOR A SILOXANE GROUP(54) Titre: ELASTOMÈRES FLUOROSULFONES A FAIBLE T<sub>g</sub> A BASE D'HEXAFLUOROPROPÈNE ET NE CONTENANT  
NI DU TETRAFLUOROETHYLENE, NI DE GROUPEMENT SILOXANE(57) Abstract: The invention relates to the synthesis of novel fluorinated elastomers with very low glass transition temperatures (T<sub>g</sub>), a good resistance to bases, oil and fuels and good working properties. Said elastomers contain hexafluoropropene (HFP), sulfonyl perfluoro(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-ene) fluoride (PFSO<sub>2</sub>F), vinylidene fluoride (VDF) and/or at least one fluorinated alkene and/or at least one perfluorinated vinyl ether. In particular, said elastomers can be produced by radical copolymerisation of HFP and PFSO<sub>2</sub>F or by radical terpolymerisation of HFP, PFSO<sub>2</sub>F and VDF in the presence of different organic starters, for example, peroxides, peresters or diazos.(57) Abrégé: La présente invention décrit la synthèse de nouveaux élastomères fluorés présentant de très basses températures de transition vitreuse (T<sub>g</sub>), une bonne résistance aux bases, au pétrole et aux carburants et de bonnes propriétés de mise en œuvre. Ces élastomères contiennent de l'hexafluoropropène (HFP), du perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSO<sub>2</sub>F), du fluorure de vinylidène (VDF) et/ou d'au moins un alcène fluoré et/ou au moins un éther vinylique perfluoré. Dans un cas précis, ils sont préparés par copolymérisation radicalaire de l'HFP et du PFSO<sub>2</sub>F ou par terpolymérisation radicalaire de l'HFP, du PFSO<sub>2</sub>F et du VDF en présence de différents amorceurs organiques, par exemple, des peroxydes, des peresters ou des diazoiques.

ÉLASTOMÈRES FLUOROSULFONÉS À FAIBLE  $T_g$  À BASE  
D'HEXAFLUOROPROPÈNE ET NE CONTENANT NI DU  
TÉTRAFLUOROÉTHYLÈNE, NI DE GROUPEMENT SILOXANE

**DOMAINE DE L'INVENTION**

5 La présente invention concerne la synthèse de nouveaux élastomères fluorés possédant de très basses températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), une bonne résistance aux acides, au pétrole et aux carburants, de même que de bonnes propriétés de mise en œuvre. Les élastomères de l'invention contiennent de l'hexafluoropropène (ci-après "HFP"), du perfluoro(4-méthyl-  
10 3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (ci-après "PFSO<sub>2</sub>F"), et du fluorure de vinylidène (ci-après "VDF") et/ou un éther vinylique perfluoré et/ou un alcène fluoré. Ces élastomères sont préparés par copolymérisation radicalaire de l'HFP avec du PFSO<sub>2</sub>F ou par terpolymérisation radicalaire de l'HFP avec du PFSO<sub>2</sub>F et du VDF en présence de différents amorceurs organiques  
15 conventionnels, tels que les peroxydes, les peresters, les diazoïques ou les peroxyphosphates d'alkyle.

**ART ANTÉRIEUR**

Les élastomères fluorés présentent une combinaison unique de propriétés extrêmement avantageuses. Parmi celles-ci, on peut citer leur  
20 résistance thermique, à l'oxydation, aux rayons ultraviolets (UV), à la dégradation due au vieillissement, aux agents chimiques corrosifs et aux carburants. Ils possèdent en outre de faibles tensions de surface, constantes diélectriques et indices de réfraction. Par ailleurs, ils résistent à l'absorption d'eau. Toutes ces propriétés en font des matériaux de choix dans diverses  
25 applications de hautes technologies telles que les composantes de piles à combustible, les joints d'étanchéité dans le domaine de l'aéronautique, les semi-conducteurs dans la microélectronique, les durites, tuyaux, corps de pompes et diaphragmes dans les industries chimique, automobile et pétrolière.

Cependant, les élastomères à base d'hexafluoropropène (HFP) sont peu nombreux. Même si les élastomères commerciaux tels que les Fluorel®, Dai-El®, FKM®, Technoflon®, Viton®A ou Viton®B (VDF / HFP ou VDF / HFP / TFE) présentent de bonnes résistances chimique et thermique, leurs températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) ne sont pas assez basses. Les  $T_g$  des produits commerciaux précités varient généralement entre -10 et -25 °C. La plus faible valeur trouvée dans la littérature est celle du Viton®B, soit une  $T_g$  de -26 °C, ce qui est surprenant puisque le fabricant annonce une  $T_g$  variant entre -5 et -15 °C pour ce produit. Pour concurrencer ces élastomères, la compagnie Ausimont a proposé un copolymère VDF / pentafluoropropène (Technoflon®) résistant aux flammes et à l'oxydation, mais n'ayant pas de  $T_g$  inférieure à -26 °C et dont le comonomère est difficile d'accès.

Il est bien connu que les copolymères contenant de l'HFP avec le tétrafluoroéthylène (TFE) sont des thermoplastiques, tandis que l'introduction d'un autre monomère fluoré tel que, par exemple, des éthers trifluorovinylés apporte le caractère élastomère. DuPont a suggéré une nouvelle génération d'élastomères à base de perfluoroalkyl vinyl éther (PAVE) mais qui ne comprennent pas d'HFP, et qui sont résistants à basses températures. Ainsi, des copolymères ont été produits, tels que le copolymère de tétrafluoroéthylène (TFE) / perfluorométhyl vinyl éther (PMVE) (Kalrez®), dont les  $T_g$  ne descendent pas en deçà de -15 °C, les TFE / PMVE décrits dans EP 0 077 998, dont les  $T_g$  sont de -9 °C, ou TFE / perfluoroalkylvinyléther (PAVE) décrits dans US 4.948.853. Mais ce sont surtout les terpolymères qui présentent des  $T_g$  encore plus basses. Parmi eux, on note le terpolymère TFE / éthylène / PMVE dont la  $T_g$  est de -17 °C, ou le terpolymère TFE / VDF / PAVE (décrit dans EP 0 131 308), et surtout le terpolymère TFE / VDF / PMVE (Viton GLT®) dont la  $T_g$  est de -33 °C.

De plus, les élastomères à base de TFE / PAVE / VDF, utilisés comme joints toriques, présentent de très bonnes résistances aux solvants polaires (EP 0 618 241, Ausimont et brevet japonais -A-3066714 Chem. Abstr., 115:73436z).

5           La terpolymérisation du TFE avec le PMVE et le  $F_2C=CF[OCF_2CF(CF_3)]_nOC_3F_7$  (*Polym. J.*, 1985, 17, 253) a conduit à des élastomères dont les  $T_g$  (de -9 à -76 °C) dépendent de la valeur du nombre n de motifs HFPO et du pourcentage des deux comonomères oxygénés.

Aussi, DuPont a de plus produit des membranes Nafion® par  
10 copolymérisation du TFE avec  $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)OC_2F_4SO_2F$  (PFSO<sub>2</sub>F). Par ailleurs, Asahi Glass utilise ce même monomère sulfoné pour la fabrication des membranes Flemion®. D'autres monomères de même fonctionnalité, par exemple le  $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)OC_3F_6SO_2F$  (pour les membranes Aciplex®, Asahi Chemical), ou le  $CF_2=CFOCF_2F_4SO_2F$ , ou de  
15 fonctionnalité carboxylate le  $F_2C=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_xC_2F_4CO_2CH_3$  (pour les membranes Nafion® ou Aciplex® lorsque x vaut 1 et pour les membranes Flemion® si x vaut 0) sont aussi utilisées.

La copolymérisation de l'HFP avec d'autres oléfines fluorées est bien connue, mais les oléfines utilisées sont des PAVE, essentiellement du  
20 perfluorométhyl vinyl éther (PMVE) ou du 2-bromoperfluoroéthyl perfluorovinyl éther tel que cité dans les brevets EP 410 351 et CA 2.182.328.

De plus, EP 0 525 685 décrit la synthèse de terpolymères HFP / PMVE / VDF conduisant à des élastomères ayant une  $T_g$  égale à -27 °C (valeur la plus basse) contrairement à celle des copolymères VDF/HFP dont la  
25  $T_g$  est de -23 °C. Aussi, WO 9220743 décrit la synthèse de terpolymères VDF/ HFP /  $F_2C=CFO(CF_2)_nCF_3$  (où n varie entre 0 et 5) obtenus en présence d'un agent de transfert (1,4-diiodoperfluorobutane), subséquentement réticulés avec des peroxydes.

Ce sont surtout des tétrapolymères à base de TFE, de VDF, d'HFP et de PAVE qui ont été produits. Par exemple, DE 2.457.102 décrit la préparation de tétrapolymères HFP / PMVE / TFE / VDF par copolymérisation en émulsion. EP 0 525 687 relate la synthèse de polymères

5 HFP / PAVE / VDF / TFE présentant une bonne résistance chimique et une facilité de mise en oeuvre (par exemple, pour le moulage). Des propriétés analogues ont été observées pour des tétrapolymères à base d'HFP / PAVE / VDF et d'oléfines présentant de 2 à 4 atomes de carbone (voir EP 0 570 762). De plus, CA 2.068.754 fait état de pentapolymères HFP / VDF / TFE / PMVE

10 / éthylène dont les  $T_g$  varient de -9 à -18 °C, et jusqu'à -28 °C lorsque le monomère  $F_2C=CFOC_2F_4Br$  participe aussi à cette polymérisation (hexapolymérisation). De même, des élastomères réticulables à base d'HFP, de VDF, de TFE et du monomère bromé précité ont été décrits dans EP 0 410 351 et dans CA 2.182.328 ou dans les articles *Rubber Chem.*

15 *Technology*, 1982, 55, 1004 et *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 1991, 44, 833.

L'ajout du diène non conjugué  $H_2C=CHC_4F_8CH=CH_2$  dans les polymérisations précédentes a permis de favoriser la réticulation de ces élastomères, comme indiqué dans DE 4.137.967 et EP 0 769 521.

Par ailleurs, US 3.282.875 évoque des terpolymères à base d'HFP,

20 de VDF et de  $PFSO_2F$  mais contenant une très faible proportion de monomère sulfoné, soit d'environ 1 à 2 %. Il importe de préciser que la concentration de  $PFSO_2F$  dans les polymères a été déterminée par analyse élémentaire. Aussi, les  $T_g$  des terpolymères ne sont pas mentionnées.

Enfin, des polymérisations à base d'HFP, de PMVE et d'autres

25 alcènes fluorés ont été réalisées en milieu  $CO_2$  supercritique (US 5.674.957).

Il serait donc souhaitable de développer de nouveaux élastomères ayant une température de transition vitreuse très basse et obtenus à partir de comonomères peu dispendieux, dont l'HFP. Ces élastomères devraient

préférentiellement être obtenus par un procédé simple ne nécessitant pas de conditions expérimentales dangereuses.

### **DIVULGATION DE L'INVENTION**

La présente invention concerne des élastomères fluorés comprenant  
5 ni de tétrafluoroéthylène (TFE), ni de monomère porteur de groupement  
siloxane, et présentant des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) comprises  
entre -36 et -50 °C et comprenant un comonomère d'hexafluoropropène (HFP)  
et un comonomère de fluorure de perfluorosulfonyl éthoxy propyl vinyl éther  
(PSEPVE) ou de perfluoro (4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de  
10 sulfonyl (PFSO<sub>2</sub>F).

Les élastomères fluorés selon l'invention peuvent aussi comprendre du  
fluorure de vinylidène (VDF) et/ou des alcènes fluorés et/ou des éthers  
vinyliques perfluorés.

Un autre objet de l'invention est de connaître de façon très précise et  
15 sans ambiguïté la composition des copolymères selon l'invention, c'est-à-dire  
les pourcentages molaires de chacun des comonomères présents dans les  
copolymères ou les terpolymères.

Dans une mise en œuvre préférentielle, l'élastomère comprend moins  
de 50 % en moles de HFP, préférentiellement, de 10 à 35 % en moles, de 15 à  
20 80 % en moles de PFSO<sub>2</sub>F, et de 0 à 75 % en moles de VDF et/ou d'alcènes  
fluorés et/ou d'éthers vinyliques perfluorés.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'élastomères  
fluorés par copolymérisation d'hexafluoropropène (HFP) avec un fluorure de  
perfluorosulfonyl éthoxy propyl vinyl éther (PSEPVE) ou un perfluoro (4-  
25 méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyl (PFSO<sub>2</sub>F), caractérisé en ce  
que la préparation s'effectue par copolymérisation radicalaire en présence d'un  
amorceur organique à une température comprise entre 20 et 200 °C, pour une  
période comprise entre 2 et 6 heures environ, et à une pression initiale

comprise entre 2 et 100 bars, et on laisse chuter ladite pression au fur et à mesure que les monomères se consomment.

### DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Compte tenu de l'état de la technique, l'HFP a été choisi pour la  
5 préparation des élastomères de la présente invention, ce dernier étant un alcène  
moins cher et plus facile à mettre en œuvre que le TFE. Étant moins coûteux,  
il peut donc être utilisé en plus grande quantité dans le copolymère, qui pourra  
comprendre comme second monomère le fluorure de perfluorosulfonyle  
éthoxy propyl vinyl éther (PSEPVE) ou le perfluoro (4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-  
10 ène) fluorure de sulfonyle (PFSO<sub>2</sub>F). L'utilisation d'HFP confère aux  
polymères formés un caractère élastomère accru et améliore leur résistance  
aux agents chimiques, au pétrole et à l'oxydation.

La présente invention comprend de plus des terpolymères dans  
lesquels le troisième comonomère serait préférablement le VDF, ce monomère  
15 conduisant à une faible T<sub>g</sub>, étant peu dispendieux et facile à manipuler,  
copolymérisable (réactif) en radicalaire; les blocs PVDF dans le polymère  
apportent de plus une inertie chimique et thermique, ainsi qu'une meilleure  
résistance au vieillissement.

La présente invention concerne de préférence la synthèse de  
20 copolymères élastomères fluorés originaux, à base d'hexafluoropropène et  
contenant du fluorure de perfluorosulfonyle éthoxy propyl vinyl éther ou du  
perfluoro (4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle, et  
éventuellement d'autres alcènes fluorés, et/ou du fluorure de vinylidène et/ou  
des éthers vinyliques perfluorés. Parmi les avantages de la présente invention,  
25 on note :

- La synthèse d'élastomères fluorés à base de PSEPVE ou de PFSO<sub>2</sub>F et  
éventuellement de VDF, des alcènes perfluorés et des éthers vinyliques  
perfluorés est réalisée avec l'HFP au lieu du tétrafluoroéthylène (TFE) qui est  
beaucoup plus dispendieux.

- La synthèse des élastomères fluorés de la présente invention ne nécessite pas l'utilisation de monomères porteurs de groupements siloxanes, ces derniers contribuant généralement à une diminution de la  $T_g$ . Il est bien connu en effet que les siloxanes ont des  $T_g$  très basses. Par exemple, les poly(diméthyl
- 5 siloxane)s ont des  $T_g$  de  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  comme indiqué d'une manière générale dans l'ouvrage suivant : The Siloxane Bond : Physical Properties and Chemical Transformations, M. G. Voronkov, V. P. Mileshekevich, and Yu. A. Yuzhelevskii, Consultants Bureau, New York (1978).
- Les élastomères fluorés de la présente invention possèdent de très faibles  $T_g$
- 10 qui, par exemple, varient généralement de  $-35$  à  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ces élastomères pouvant ainsi trouver des applications dans le domaine de la plasturgie comme agent de mise en œuvre, ou dans d'autres industries de pointe comme l'aérospatiale, l'électronique ou les industries de l'automobile, pétrolière, ou le transport de fluides très froids tels que l'azote liquide, l'oxygène liquide et
- 15 l'hydrogène liquide. De plus, des joints de haute résistance thermique peuvent être préparés à partir des présents élastomères. Enfin, ces élastomères peuvent être utilisés pour la fabrication de matériaux dans le domaine de l'énergie, par exemple pour la préparation de composantes de piles à combustible telles que les membranes.
- 20 Le champ de la présente invention s'étend à tous les types de procédés généralement utilisés: la polymérisation en émulsion, en miniémulsion, en microémulsion, en masse, en suspension, en microsuspension et en solution. Toutes peuvent être employées selon leur mise en œuvre conventionnelle, mais la polymérisation en solution a été
- 25 utilisée de manière préférentielle, pour des raisons de facilité de mise en œuvre au laboratoire uniquement, car dans le cas de la polymérisation en solution, les pressions d'opération sont peu élevées, soit de l'ordre de 20 à 40 bars. Dans le cas de la polymérisation en émulsion, en masse et en suspension, la pression d'opération est plus élevée, soit de l'ordre de 40 à 100 bars.



Les divers alcènes fluorés employés présentent au plus quatre atomes de carbone et ont la structure  $R_1R_2C=CR_3R_4$  où les substituants  $R_{1-4}$  sont tels qu'au moins un d'entre eux est fluoré ou perfluoré. Ceci englobe donc : le fluorure de vinyle (VF), le fluorure de vinylidène (VDF), le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le bromotrifluoroéthylène, le 1-hydropentafluoropropylène, l'hexafluoroisobutylène, le 3,3,3-trifluoropropène, le 1,2-dichlorodifluoroéthylène, le 2-chloro-1,1-difluoroéthylène, le 1,2-difluoroéthylène, le 1,1-difluorodichloroéthylène et de façon générale tous les composés vinyliques fluorés ou perfluorés. Par ailleurs, des éthers perfluorovinyliques peuvent aussi jouer le rôle de comonomères. Parmi eux, on peut citer les perfluoroalkyl vinyl éthers (PAVE) dont le groupement alkyle possède de un à trois atomes de carbone: par exemple, le perfluorométhyl vinyl éther (PMVE), le perfluoroéthyl vinyl éther (PEVE) et le perfluoropropyl vinyl éther (PPVE). Ces monomères peuvent aussi être des perfluoroalkoxy alkyl vinyl éthers (PAAVE), décrits dans US 3.291.843 et dans les revues *Prog. Polym. Sci.*, M. Yamabe et coll., 1986, 12, 229 et A.L. Logothetis, 1989, 14, 251, tels que le perfluoro(2-n-propoxy)propyl vinyl éther, le perfluoro(2-méthoxy)propyl vinyl éther, le perfluoro(3-méthoxy)propyl vinyl éther, le perfluoro(2-méthoxy)éthyl vinyl éther, le perfluoro(3,6,9-trioxa-5,8-diméthyl)-dodeca-1-ène, le perfluoro(5-méthyl-3,6-dioxo)-1-nonène. De plus, des monomères perfluoroalkoxyalkyl vinyl éthers à extrémités carboxyliques ou à extrémité fluorure de sulfonyle, tel que le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle, peuvent aussi être utilisés pour la synthèse d'élastomères fluorés décrite dans la présente invention. Des mélanges de PAVE et PAAVE peuvent être présents dans les copolymères.

Les solvants préférentiels pour effectuer la polymérisation en solution sont avantageusement des solvants conventionnels comprenant :

- les esters de formule  $R-COOR'$  où  $R$  et  $R'$  sont indépendamment un groupement  $C_{1-5}$  alkyle, ou un groupement ester  $OR''$  où  $R''$  est un alkyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone,  $R$  pouvant aussi représenter  $H$ .  
Préférentiellement,  $R = H$  ou  $CH_3$  et  $R' = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7$  ou  $t-C_4H_9$ .
- 5 - les solvants fluorés du type  $ClCF_2CFCl_2$ , le perfluoro-n-hexane ( $n-C_6F_{14}$ ),  $n-C_4F_{10}$ , perfluoro-2-butyl-tétrahydro-furanne (FC 75™); et
- les solvants usuels comme le 1,2-dichloroéthane, l'isopropanol, le tertibutanol, l'acétonitrile et le butyronitrile.

Les solvants préférentiels sont l'acétate de méthyle, l'acétonitrile et le  
10 perfluoro-n-hexane dans des quantités variables comprises entre 30 et 60 % en poids.

La température de réaction pour la copolymérisation se situe  
préférentiellement entre 20 et 200 °C, plus avantageusement entre 55 et 140 °C.  
La pression à l'intérieur de l'autoclave de polymérisation varie préférentiellement  
15 entre 2 et 100 bars, avantageusement entre 10 et 100 bars, plus précisément  
entre 20 et 35 bars, selon les conditions expérimentales. Bien que les  
intervalles ci-dessus soient donnés à titre indicatif, toute personne du métier  
sera en mesure d'apporter les changements appropriés en fonction des  
propriétés recherchées pour les élastomères.

20 Dans le procédé selon l'invention, on peut amorcer la polymérisation  
à l'intervention des amorceurs usuels de la polymérisation radicalaire. Des  
exemples représentatifs de tels amorceurs sont les azoïques (tels que l'AIBN),  
les peroxydicarbonates de dialkyle, le peroxyde d'acétylcyclohexanesulfonyle,  
le peroxyde de dibenzoyl, les peroxydes d'alkyle, les hydroperoxydes  
25 d'alkyle, le peroxyde de dicumyle, les perbenzoates d'alkyle et les  
peroxypivalates d'alkyle. On donne néanmoins la préférence aux  
peroxydicarbonates de dialkyle, tels que les peroxydicarbonates de diéthyle et  
de di-isopropyle et aux peroxypivalates d'alkyle tels que les peroxypivalates

de t-butyle et de t-amyle et peroxyde d'alkyle, et plus particulièrement encore, aux peroxydipivalates d'alkyle. De préférence, le rapport molaire initial entre l'amorceur et les monomères se situe entre 0,3 et 2 %.

Pour le procédé de polymérisation en émulsion, une large gamme de  
5 cosolvants peut être envisagée, les solvants étant présents en diverses proportions dans le mélange avec l'eau, par exemple de 30 à 70 % en poids. De même, des tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques peuvent être utilisés dans des quantités variant habituellement de 1 à 3 % en poids. Dans le procédé de polymérisation en émulsion ou en suspension, l'eau est  
10 généralement utilisée comme milieu réactionnel. Or, les monomères fluorés sont difficilement solubles dans l'eau, d'où la nécessité d'employer des tensioactifs. Par ailleurs, dans le procédé de polymérisation en émulsion ou en suspension, un cosolvant peut être ajouté pour augmenter la solubilité des comonomères fluorés. Dans ce dernier cas, l'acétonitrile, l'acétone ou  
15 d'autres alkyle alkyle cétones telle que la méthyl éthyl cétone peuvent, à titre d'exemple, être employés.

Un des procédés de polymérisation utilisé peut être aussi par microémulsion comme décrit dans EP 0 250 767 ou par dispersion, comme indiqué dans US 4.789.717; EP 0 196 904; EP 0 280 312 et EP 0 360 292.

20 Des agents de transfert de chaîne peuvent être généralement utilisés pour réguler et principalement diminuer les masses molaires des copolymères. Parmi ceux-là, on peut citer des télogènes contenant de 1 à 10 atomes de carbone et possédant des atomes de brome ou d'iode terminaux tels que, par exemple, les composés de type  $R_F X$  (où  $R_F$  est un groupement perfluoré  
25  $R_F = C_n F_{2n+1}$ ,  $n = 1-10$ ,  $X$  désignant un atome de brome ou d'iode) ou des alcools, des éthers, des esters. Une liste des divers agents de transfert utilisés en télomérisation de monomères fluorés est indiquée dans la revue « Telomerization reactions of Fluoroalkanes », B. Améduri et B. Boutevin

dans l'ouvrage « Topics in Current Chemistry » (Ed. R.D. Chambers), vol. 192 (1997) p. 165, Springer Verlag 1997.

Les élastomères de la présente invention peuvent être réticulés en utilisant des systèmes à base de peroxydes et de triallyl(iso)cyanurate quand de tels copolymères contiennent des atomes d'iode et/ou de brome en position terminale de la macromolécule. Des systèmes peroxydiques sont bien connus, tels que ceux décrits dans EP 0 136 596.

Aussi, étant donné la présence des séquences VDF-HFP dans les terpolymères, les élastomères fluorés de ladite invention, peuvent être réticulés par des diamines, des bis-amidoximes ou des polyphénols. Ces réticulations sont décrites dans *Rubber World*, 1960, 142, 103 ; US 4.487.878 ; *Prog. Polym. Sci.*, 1989, 14, 251 ; US 5.668.221 ; *Angew. Makromol. Chem.*, 76/77, 1979, 39 ; *Rubber Age*, 103, 1971.

La vulcanisation de ces élastomères peut être aussi réalisée par des méthodes ioniques telles que celles décrites dans US 3.876.654, US 4.259.463, EP 0 335 705 ou dans la revue *Prog. Polym. Sci.*, 1989, 14, 251. ou dans "Fluoroelastomers. A. Van Cleeff. Dans Modern Fluoropolymers. Édité par John Scheirs. John Wiley & Sons, New York, 1997. pp. 597-614."

Toute la gamme de pourcentages relatifs des divers copolymères synthétisables à partir des monomères fluorés employés, conduisant à la formation des copolymères et des terpolymères fluorés a été étudiée.

Les produits ont été analysés en RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{19}\text{F}$ . Cette méthode d'analyse a permis de connaître sans ambiguïté les pourcentages molaires des comonomères introduits dans les produits. Par exemple, nous avons parfaitement établi à partir des microstructures caractérisées dans la littérature (*Polymer*, 1987, 28, 224 et *J. Fluorine Chem.*, 1996, 78, 145) les relations entre les signaux caractéristiques des copolymères HFP /  $\text{PFSO}_2\text{F}$  (voir tableau 1) et des terpolymères HFP /  $\text{PFSO}_2\text{F}$  / VDF (tableau 2) en RMN

du  $^{19}\text{F}$  et la structure des produits. Les déplacements chimiques des différents groupements fluorés sont indiqués aux tableaux 1 et 2 ci dessous.

Les pourcentages molaires d'HFP et de VDF dans les copolymères et les terpolymères ont été déterminés à partir des équations 1 et 2  
5 respectivement.

## Équation 1

$$\% \text{ molaire d'HFP} = \frac{(I_{-71} + I_{-75}) / 3}{(I_{-83} + I_{-91} + I_{-92} + I_{-93} + I_{-95} + I_{-108} + I_{-110} + I_{-113} + I_{-116} + I_{-127}) / 2 + (I_{-71} + I_{-75}) / 3 + (I_{-112}) / 2}$$

où  $I_{-i}$  est la valeur de l'intégration du signal situé à -i ppm sur le spectre RMN du  $^{19}\text{F}$ .

## Équation 2

$$\% \text{ molaire de VDF} = \frac{(I_{-83} + I_{-91} + I_{-92} + I_{-93} + I_{-95} + I_{-108} + I_{-110} + I_{-113} + I_{-116} + I_{-127}) / 2}{(I_{-83} + I_{-91} + I_{-92} + I_{-93} + I_{-95} + I_{-108} + I_{-110} + I_{-113} + I_{-116} + I_{-127}) / 2 + (I_{-71} + I_{-75}) / 3 + (I_{-112}) / 2}$$

où  $I_{-i}$  est la valeur de l'intégration du signal situé à -i ppm sur le spectre RMN du  $^{19}\text{F}$ .

Tableau 1

Caractérisation RMN du  $^{19}\text{F}$  des copolymères HFP /  $\text{PFSO}_2\text{F}$ 

| Structure   | Déplacement chimique<br>(ppm) |
|---|-------------------------------|
| $-\text{SO}_2\text{F}$  | +45                           |
| $-\text{PFSO}_2\text{F}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{PFSO}_2\text{F}-$                             | -71 à -75                     |
| $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$                               | -77 à -80                     |
| $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$                               | -112                          |
| $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-$ | -117                          |
| $-\text{PFSO}_2\text{F}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{PFSO}_2\text{F}-$                             | -118                          |
| $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-$                    | -122                          |
| $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-$                    | -125                          |
| $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$                                 | -144                          |
| $-\text{PFSO}_2\text{F}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{PFSO}_2\text{F}-$                             | -175 à -185                   |

Tableau 2

Caractérisation RMN du  $^{19}\text{F}$  des terpolymères VDF / HFP /  $\text{PFSO}_2\text{F}$ 

| Structure  | Déplacement chimique<br>(ppm) |
|--|-------------------------------|
| $-\text{SO}_2\text{F}$   | +45                           |
| $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{CH}_2-$  | -71                           |
| $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-$  | -75                           |
| $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  | -77 à -80                     |
| $\text{tBuO}-\text{CF}_2\text{CH}_2-$  | -83                           |
| $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$   | -91                           |
| $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_f)-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$   | -92                           |
| $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_f)-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_f)-$                  | -93                           |
| $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$   | -95                           |
| $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-$ | -108                          |
| $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_f)-$   | -110                          |
| $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  | -112                          |
| $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$   | -113                          |
| $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$   | -116                          |
| $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-$  | -118                          |
| $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$                               | -122                          |
| $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$                               | -125                          |
| $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CH}_2-$                               | -127                          |
| $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$  | -144                          |
| $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{CH}_2-$  | -183                          |
| $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-$  | -184                          |

Les données des tableaux 1 et 2 mettent en évidence des diades

5 HFP /  $\text{PFSO}_2\text{F}$ , VDF /  $\text{PFSO}_2\text{F}$  et HFP / VDF ainsi que les enchaînements



tête-queue et tête-tête des blocs d'unités VDF (respectivement à -91 et -113, -116 ppm).

Les copolymères de telles compositions peuvent trouver des applications dans la préparation de composantes de piles à combustible telles que les membranes, de joints toriques, de corps de pompe, de diaphragmes possédant une très bonne résistance aux carburants, essence, t-butyl méthyl éther, alcools et huile de moteur, combinées à de bonnes propriétés élastomères, en particulier une très bonne résistance aux basses températures. Ces copolymères présentent aussi l'avantage d'être réticulables en présence d'agents conventionnellement utilisés.

Le présent procédé comporte donc plusieurs avantages intéressants, à savoir :

- il est réalisé en mode de fonctionnement en cuve ;
- il s'effectue en solution et utilise des solvants organiques classiques commercialement disponibles ;
- il comprend une polymérisation radicalaire en présence d'amorceurs classiques également disponibles commercialement.

Les exemples suivants sont donnés afin d'illustrer des mises en œuvre préférentielles de l'invention, et ne doivent en aucun cas être considérés comme limitant la portée de ladite invention.

#### Exemple 1

Copolymérisation HFP / PFSO<sub>2</sub>F (pourcentages molaires initiaux 80,0 / 20,0)

Un tube de Carius en borosilicate et de forte épaisseur (longueur, 150 mm ; diamètre intérieur, 16 mm ; épaisseur, 2.0 mm ; pour un volume total de 14 cm<sup>3</sup>) contenant 0,1158 g (0,50 mmol) de peroxy-pivalate de t-butyle à 75 %, 2,21 g (4,96 mmol) de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSO<sub>2</sub>F) et 2,25 g (0,030 mmol) d'acétonitrile est connecté à un système de rampe à vide et purgé trois fois à l'hélium par des cycles vide primaire (100 mm Hg) / hélium. Puis, après cinq cycles au moins de

congélation / décongélation pour éliminer l'oxygène dissous dans cette solution, 3,00 g (0,020 mol) d'hexafluoropropène (HFP) sont piégés dans le tube gelé dans un bain d'azote liquide et d'acétone et la masse introduite est déterminée par double pesée. Le tube encore immergé dans le bain froid est  
5 scellé puis placé dans la cavité d'un four agité à 75 °C pendant 6 heures.

Après la copolymérisation, le tube est gelé dans l'azote liquide puis ouvert. 1,80 g de gaz n'ayant pas réagi ont été piégés. Ceci permet de déduire le taux de conversion massique de l'HFP selon l'expression :

$$\frac{m_{\text{HFP}} - 1,80}{m_{\text{HFP}}} = 40 \%$$

10 où  $m_{\text{HFP}}$  représente la masse d'HFP initialement introduite.

Puis, le liquide jaunâtre obtenu est additionné goutte à goutte dans 35 mL de pentane froid fortement agité. Après avoir été laissé 1 heure à 0-5 °C, le mélange est versé dans une ampoule à décanter. Le surnageant limpide incolore est éliminé tandis que la phase lourde jaune est séchée à  
15 70 °C sous 1 mm de Hg pendant 2 heures. 1,67 g d'un liquide très visqueux et limpide a été obtenu, correspondant à un rendement massique de 32 %. L'analyse en IRTF (IR Nicolet 510 P) de ce copolymère révèle les vibrations caractéristiques suivantes :

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 100 - 1 300 ( $\nu_{\text{CF}}$ ) ; 1 465 ( $\nu_{\text{SO}_2\text{F}}$ ).

20 La composition du copolymère (c'est-à-dire les pourcentages molaires des deux comonomères du copolymère ou des trois comonomères du terpolymère) a été déterminée par RMN du  $^{19}\text{F}$  (200 ou 250 MHz) à température ambiante, l'acétone ou le DMF deutériés étant les solvants de référence. La référence en RMN du  $^{19}\text{F}$  est le  $\text{CFCl}_3$ . Les conditions  
25 expérimentales de la RMN étaient les suivantes : 30° de l'angle de « flip »,

0,7 s de temps d'acquisition, 5 s de temps de « pulse », 128 « scans » d'accumulation et 5  $\mu$ s de largeur de « pulse ».

Par ailleurs, cette analyse par RMN du  $^{19}\text{F}$  permet de s'assurer que le copolymère ne contient plus de  $\text{PFSO}_2\text{F}$  n'ayant pas réagi, comme le prouve  
5 l'absence du signal à -137,5 ppm caractéristique d'un des atomes de fluor éthyléniques du monomère sulfoné.

À titre d'exemple, les différents signaux du spectre RMN du  $^{19}\text{F}$  et leurs attributions sont indiqués dans le tableau 1. On peut s'assurer de la totale réactivité du monomère sulfoné par l'absence du signal caractéristique centré à  
10 -137,5 ppm attribué à l'un de ses atomes de fluor éthyléniques. D'après les intégrations des signaux de la RMN correspondant à chaque comonomère, les pourcentages molaires respectifs HFP /  $\text{PFSO}_2\text{F}$  dans le copolymère sont 31,8 / 68,2 d'après l'équation 1. Le copolymère à l'aspect d'une résine incolore et présente une  $T_g$  de -48 °C. L'analyse thermogravimétrique (ATG)  
15 révèle que le copolymère est stable thermiquement. À cet égard, la température enregistrée pour une dégradation de 5 % sous air est de 155 °C (tableau 3).

#### Exemple 2

Terpolymérisation HFP / VDF /  $\text{PFSO}_2\text{F}$  (pourcentages molaires initiaux  
20 23 / 59 / 18)

Dans un réacteur de 300 mL en Hastelloy (HC 276), équipé d'une vanne d'introduction de gaz, d'une vanne de relargage, d'un manomètre, d'un disque de rupture en HC 276 et d'une agitation magnétique à 700 tours/min., sont introduits 48,5 g (0,11 mol) de  $\text{PFSO}_2\text{F}$  ; 1,10 g (4,7 mmol) de  
25 peroxyphosphate de t-butyle à 75 % et 149,8 g d'acétate de méthyle. Le réacteur est fermé et son étanchéité est vérifiée. Le cycle suivant est effectué 3 fois : le réacteur est mis sous vide, puis on introduit de l'azote à 10-15 bars. Ces cycles permettent le dégazage de la solution. On effectue alors un vide de 20 mm de Hg dans le réacteur. Le réacteur est alors placé dans un bain

acétone / azote liquide afin d'obtenir une température intérieure du réacteur proche de -80 °C. On introduit alors successivement 21,0 g d'HFP (0,14 mol) puis 23,0 g de fluorure de vinylidène (VDF) (0,36 mol) par double pesée du réacteur. Puis ce réacteur est placé dans un bain d'huile progressivement  
5 chauffé jusqu'à une température de 75 °C qui est maintenue durant 3 heures. La pression de réaction maximale atteinte est de 13 bars. La chute de pression observée à la température de réaction après 6 heures est de 7 bars. Après réaction, le réacteur est placé dans un bain de glace pendant 30 minutes, puis le dégazage montre une perte de 2,3 g de gaz n'ayant pas réagi, ce qui  
10 correspond à un taux de conversion des monomères gazeux d'environ 95 %. Le brut réactionnel est alors traité comme précédemment en précipitant dans le pentane froid, puis séché. La masse de copolymère récupérée est de 68,2 g. Le terpolymère obtenu est un liquide orangé visqueux. Le rendement massique est de 74 %. L'analyse en IRTF (IR Nicolet 510 P) de ce terpolymère révèle  
15 les vibrations caractéristiques suivantes :

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 100 - 1 300 ( $\nu_{\text{CF}}$ ) ; 1 467 ( $\nu_{\text{SO}_2\text{F}}$ ).

La caractérisation par RMN du  $^{19}\text{F}$  (tableau 2) montre l'absence de trace du monomère sulfoné et a permis de connaître les pourcentages molaires des trois comonomères dans le terpolymère égaux à 10 % d'HFP, 71 % de  
20 VDF et 19 % de monomère sulfoné ( $\text{PFSO}_2\text{F}$ ) d'après les équations 1 et 2. Le terpolymère présente une  $T_g$  de -43 °C. L'analyse thermogravimétrique (ATG) révèle que le copolymère est très stable thermiquement. À cet égard, la température enregistrée pour une dégradation de 5 % sous air est de 260 °C (tableau 3).

25 Les autres copolymérisations HFP /  $\text{PFSO}_2\text{F}$  et terpolymérisations HFP / VDF /  $\text{PFSO}_2\text{F}$  (détails expérimentaux et résultats) sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3

Conditions opératoires et résultats des polymérisations radicalaires de l'HFP avec le  $\text{PFSO}_2\text{F}$  et le VDF

| Exemple* | Masse VDF | Masse HFP | Masse $\text{PFSO}_2\text{F}$ | Masse solvant     | $C_0$ | VDF initial | HFP initial | $\text{PFSO}_2\text{F}$ initial | VDF copo. | HFP copo. | $\text{PFSO}_2\text{F}$ copo. | Conversion monomères gazeux | Rendement massique | $T_g$ | $T_{\text{dég}}$ 5% air |
|----------|-----------|-----------|-------------------------------|-------------------|-------|-------------|-------------|---------------------------------|-----------|-----------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------|-------|-------------------------|
|          | (g)       | (g)       | (g)                           | (g)               | (%)   | (% mol.)    | (% mol.)    | (% mol.)                        | (% mol.)  | (% mol.)  | (% mol.)                      | (%)                         | (%)                | (°C)  | (°C)                    |
| 1        | 0         | 3,00      | 2,21                          | 2,25 <sup>b</sup> | 2,0   | 0           | 80,0        | 20,0                            | 0         | 31,8      | 68,2                          | 40                          | 32                 | -48   | 155                     |
| 2        | 23,0      | 21,0      | 48,5                          | 150 <sup>c</sup>  | 1,0   | 59,0        | 23,0        | 18,0                            | 71,0      | 10,0      | 19,0                          | 95                          | 74                 | -43   | 260                     |
| 3        | 0         | 2,51      | 5,05                          | 2,65 <sup>b</sup> | 2,0   | 0           | 59,3        | 40,7                            | 0         | 21,3      | 78,7                          | 11                          | 6                  | -41   | 150                     |
| 4        | 6,0       | 18,0      | 50                            | 150 <sup>c</sup>  | 1,0   | 28,6        | 36,9        | 34,4                            | 43,2      | 14,3      | 42,5                          | 85                          | 58                 | -41   | 195                     |
| 5        | 5,9       | 42,0      | 41,7                          | 150 <sup>c</sup>  | 1,0   | 19,8        | 60,2        | 20,0                            | 46        | 24        | 30,0                          | 79                          | 25                 | -36   | 185                     |
| 6        | 1,9       | 22,2      | 45,0                          | 150 <sup>c</sup>  | 1,0   | 10,5        | 53,5        | 36,0                            | 31,6      | 17,4      | 51,0                          | 68                          | 18                 | -45   | 205                     |
| 7        | 5,9       | 14,0      | 40,0                          | 150 <sup>c</sup>  | 1,0   | 33,5        | 34,0        | 32,5                            | 37,7      | 13,2      | 49,1                          | 76                          | 41                 | -38   | 195                     |

\* Température de 75 °C, durée de 3 à 6 heures, en présence de peroxyvalate de t-butyle

<sup>b</sup> Acétonitrile<sup>c</sup> Acétate de méthyle $C_0 = [\text{amorceur}]_0 / ([\text{HFP}]_0 + [\text{VDF}]_0 + [\text{PFSO}_2\text{F}]_0)$ . La valeur de  $C_0$  varie généralement de 0,1 à 2 %.

Les avantages reliés à la présente invention sont principalement les suivants :

- 1°) Le procédé de synthèse est réalisé en mode de fonctionnement en cuinée (« batch ») ;
- 5 2°) Le procédé dont il est question dans la présente invention s'effectue en solution et utilise des solvants organiques classiques, facilement disponibles dans le commerce ;
- 3°) Le procédé de ladite invention consiste en une polymérisation radicalaire en présence d'amorceurs classiques, facilement disponibles  
10 commercialement ;
- 4°) Le tétrafluoroéthylène (TFE) n'est pas utilisé dans la présente invention ;
- 5°) L'oléfine perfluorée qui entre dans la composition des élastomères fluorés préparés par ladite invention est l'hexafluoropropène ; celle-ci est nettement moins coûteuse et beaucoup moins dangereuse que le TFE et confère aux  
15 élastomères obtenus une bonne résistance à l'oxydation, aux agents chimiques, aux solvants polaires et au pétrole ;
- 6°) Les élastomères fluorés dont il est question dans ladite invention peuvent être préparés à partir du monomère  $\text{PFSO}_2\text{F}$  dont la copolymérisation avec l'HFP et la terpolymérisation avec l'HFP et le VDF n'ont jamais fait l'objet de  
20 travaux décrits dans la littérature. De plus, ce monomère sulfoné par le biais de sa fonction fluorure de sulfonyle, permet de créer des sites de réticulation dans ces élastomères;
- 7°) Les élastomères fluorés synthétisés par la dite invention contiennent aussi du fluorure de vinylidène, nettement meilleur marché et moins dangereux que  
25 le TFE ; ce monomère permet de faire chuter la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) ;
- 8°) Les élastomères fluorés obtenus par ce procédé présentent de très faibles températures de transition vitreuse, variant de -36 à -48 °C.

9°) Les élastomères fluorés de ladite invention, étant donné la présence des séquences VDF-HFP dans les terpolymères, peuvent être réticulés par des diamines, des bis-amidoximes ou des polyphénols.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en œuvre, et la présente demande vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant, en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-dessus, en accord avec la portée des revendications suivantes.

### REVENDICATIONS

1. Élastomère fluoré sulfoné, ne comprenant ni de tétrafluoroéthylène, ni monomère porteur de groupement siloxane, et présentant de températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) comprises entre -36 et -50 °C, et comprenant un copolymère d'hexafluoropropène (HFP), et de fluorure de perfluorosulfonyl éthoxy propyl vinyl éther (PSEPVE) ou de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène)fluorure de sulfonyl (PFSO<sub>2</sub>F).
2. Élastomère fluoré sulfoné selon la revendication 1 contenant de 20 à 32 % en moles d'HFP et de 80 à 68 % en moles de PSEPVE ou de PFSO<sub>2</sub>F.
3. Élastomère fluoré sulfoné selon la revendication 1, contenant aussi du fluorure de vinylidène (VDF), et/ou au moins un alcène fluoré et/ou au moins un éther vinylique perfluoré.
4. Élastomère fluoré sulfoné selon la revendication 1, contenant de 10 à 32 % en moles d'HFP, de 19 à 79 % en moles de PSEPVE ou de PFSO<sub>2</sub>F et de 0 à 71 % en moles de VDF et/ou d'au moins un alcène fluoré et/ou d'au moins un éther vinylique perfluoré.
5. Élastomère fluoré sulfoné selon les revendications 1, 2, 3 ou 4 pouvant être réticulés.
6. Électrolytes polymères, ionomères, composantes de piles à combustible (telles que les membranes et les joints d'étanchéité), joints, durites, tuyaux, joints toriques, corps de pompe, diaphragmes, têtes de piston pour applications dans les industries aéronautique, pétrolière, automobile, minière, nucléaire et pour la plasturgie comprenant des élastomères selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
7. Procédé de préparation d'élastomères fluorés par copolymérisation d'hexafluoropropène avec un fluorure de perfluorosulfonyl éthoxy propyl vinyl éther (PSEPVE) ou un perfluoro (4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyl (PFSO<sub>2</sub>F), caractérisé en ce que la préparation s'effectue par



copolymérisation radicalaire en présence d'un amorceur organique à une température comprise entre 20 et 200 °C, pour une période de temps comprise entre 3 et 6 heures, et à une pression initiale comprise entre 2 et 100 bars, et on laisse chuter ladite pression initiale au fur et à mesure que les monomères se  
5 consomment.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la copolymérisation radicalaire implique aussi au moins le fluorure de vinylidène et/ou au moins un alcène fluoré et/ou au moins un éther vinylique perfluoré.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'éther vinylique  
10 perfluoré est un perfluoroalkyl vinyl éther choisi parmi le perfluorométhyl vinyl éther, le perfluoroéthyl vinyl éther et le perfluoropropyl vinyl éther.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'éther vinylique perfluoré est le perfluométhyl vinyl éther ou le perfluoropropyl vinyl éther.

15 11. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'éther vinylique est un perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther choisi parmi le perfluoro(2-n-propoxy)propyl vinyl éther, le perfluoro(2-méthoxy)propyl vinyl éther, le perfluoro(3-méthoxy)propyl vinyl éther, le perfluoro(2-méthoxy)éthyl vinyl éther, le perfluoro(3,6,9-trioxa-5,8-diméthyl)-dodeca-1-ène, le perfluoro(5-  
20 méthyl-3,6-dioxo)-1-nonène, seul ou en mélange.

12. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la copolymérisation radicalaire s'effectue en solution en présence d'un solvant.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le solvant soit choisi parmi :

25 - les esters de formule  $R-COOR'$  où R et R' représentent indépendamment  $C_{1-5}$  alkyle ou un groupement  $OR''$  où R'' représente un groupement alkyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone, R pouvant aussi représenter H,

- les solvants fluorés dont le perfluoro-n-hexane,

- les solvants usuels choisis parmi l'acétate de méthyle, le 1,2-dichloroéthane, l'isopropanol, le tertibutanol, l'acétonitrile et le butyronitrile.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que  $R = H$  ou  $CH_3$  et  $R' = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7$  ou  $t-C_4H_9$ .
- 5 15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le solvant est un solvant fluoré choisi parmi  $ClCF_2CFCl_2$ ,  $n-C_6F_{14}$ ,  $n-C_4F_{10}$  et le perfluoro-2-butyl-tétrahydro-furanne.
16. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'acétate de méthyle et l'acétonitrile.
- 10 17. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la température se situe entre 55 et 80 ° C.
18. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la pression initiale est de l'ordre de 10 à 100 bars.
19. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la pression
- 15 initiale se situe entre 20 et 40 bars.
20. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la copolymérisation radicalaire s'effectue par polymérisation en émulsion, en miniémulsion, en microémulsion, en masse, en suspension, en microsuspension ou en solution.
- 20 21. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on effectue la copolymérisation de l'hexafluoropropène avec le PSEPVE ou le  $PFSO_2F$ , au moins un éther vinylique perfluoré et au moins un alcène fluoré, l'alcène fluoré étant un composé de structure  $R_1R_2C=CR_3R_4$  où  $R_1, R_2, R_3$  et  $R_4$  sont tels qu'au moins un d'entre eux est fluoré ou perfluoré.
- 25 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'alcène fluoré est choisi parmi le fluorure de vinyle, le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, le bromotrifluoroéthylène, le 1-hydropentafluoropropylène, l'hexafluoroisobutylène, le 3,3,3-

trifluoropropène, le 1,2-dichlorodifluoroéthylène, le 2-chloro-1,1-difluoroéthylène, le 1,2-difluoroéthylène, le 1,1-difluorodichloroéthylène.

23. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'on effectue la copolymérisation en cuvette.

5 24. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'amorceur organique est choisi parmi les composés azoïques, les peroxydicarbonates de dialkyle, les peroxydes d'alkyle, les hydroperoxydes d'alkyle, les perbenzoates de d'alkyle et les peroxyphthalates de d'alkyle.

10 25. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'amorceur organique est choisi parmi le peroxyde d'acétylecyclohexanesulfonyl, le peroxyde de dibenzoyl, le peroxyde de dicumyle, le peroxydicarbonate de diéthyle, le peroxydicarbonate de di-isopropyle, le peroxyphthalate de t-butyle, le peroxyphthalate de t-amyl et le t-butyl cyclohexyl peroxydicarbonate.

15 26. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le rapport molaire initial entre l'amorceur et les monomères se situe entre 0,1 et 2 %.

27. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que la copolymérisation s'effectue en émulsion.

28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que la copolymérisation s'effectue en présence d'un agent tensioactif.

20 29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que l'agent tensioactif est anionique, cationique ou non ionique.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que l'agent tensioactif est choisi parmi les sels d'ammonium et des sulfonates perfluorés.

25 31. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la copolymérisation s'effectue en présence d'agents de transfert de chaîne.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/CA 00/01589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08F214/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | US 5 663 255 A (ANOLICK COLIN ET AL)<br>2 September 1997 (1997-09-02)<br>column 5, line 6 - line 12<br>-----                                   | 1-31                  |
| A          | US 5 939 502 A (DESIMONE JOSEPH M ET AL)<br>17 August 1999 (1999-08-17)<br>column 4, line 52 - line 54<br>column 4, line 64 - line 65<br>----- | 1-31                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 2001

Date of mailing of the international search report

20/04/2001

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Iraegui Retolaza, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CA 00/01589

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5663255 A                              | 02-09-1997          | US 5478905 A               | 26-12-1995          |
|   |                     | CN 1173882 A               | 18-02-1998          |
|   |                     | EP 0808335 A               | 26-11-1997          |
|   |                     | EP 0891994 A               | 20-01-1999          |
|   |                     | EP 0889066 A               | 07-01-1999          |
|   |                     | EP 0889028 A               | 07-01-1999          |
|   |                     | EP 0889067 A               | 07-01-1999          |
|   |                     | JP 11501685 T              | 09-02-1999          |
|   |                     | WO 9624624 A               | 15-08-1996          |
|   |                     | US 5637663 A               | 10-06-1997          |
|   |                     | US 6133389 A               | 17-10-2000          |
| US 5939502 A                              | 17-08-1999          | US 5674957 A               | 07-10-1997          |
|   |                     | US 5981673 A               | 09-11-1999          |
|   |                     | CN 1181087 A               | 06-05-1998          |
|   |                     | DE 69609168 D              | 10-08-2000          |
|   |                     | DE 69609168 T              | 22-03-2001          |
|   |                     | EP 0813548 A               | 29-12-1997          |
|   |                     | EP 0957113 A               | 17-11-1999          |
|   |                     | JP 11502243 T              | 23-02-1999          |
|   |                     | WO 9628477 A               | 19-09-1996          |
|   |                     | US 5618894 A               | 08-04-1997          |
|   |                     | US 5939501 A               | 17-08-1999          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No  
PCT/CA 00/01589

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08F214/28

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
WPI Data, EPO-Internal, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
|-------------|--|-------------------------------|

|   |  |      |
|---|--|------|
| A | US 5 663 255 A (ANOLICK COLIN ET AL)<br>2 septembre 1997 (1997-09-02)<br>colonne 5, ligne 6 - ligne 12<br>---                                      | 1-31 |
| A | US 5 939 502 A (DESIMONE JOSEPH M ET AL)<br>17 août 1999 (1999-08-17)<br>colonne 4, ligne 52 - ligne 54<br>colonne 4, ligne 64 - ligne 65<br>----- | 1-31 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 avril 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/04/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Iraegui Retolaza, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/CA 00/01589

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 5663255 A                                    | 02-09-1997             | US 5478905 A                            | 26-12-1995             |
|   |                        | CN 1173882 A                            | 18-02-1998             |
|   |                        | EP 0808335 A                            | 26-11-1997             |
|   |                        | EP 0891994 A                            | 20-01-1999             |
|   |                        | EP 0889066 A                            | 07-01-1999             |
|   |                        | EP 0889028 A                            | 07-01-1999             |
|   |                        | EP 0889067 A                            | 07-01-1999             |
|   |                        | JP 11501685 T                           | 09-02-1999             |
|   |                        | WO 9624624 A                            | 15-08-1996             |
|   |                        | US 5637663 A                            | 10-06-1997             |
|   |                        | US 6133389 A                            | 17-10-2000             |
| US 5939502 A                                    | 17-08-1999             | US 5674957 A                            | 07-10-1997             |
|   |                        | US 5981673 A                            | 09-11-1999             |
|   |                        | CN 1181087 A                            | 06-05-1998             |
|   |                        | DE 69609168 D                           | 10-08-2000             |
|   |                        | DE 69609168 T                           | 22-03-2001             |
|   |                        | EP 0813548 A                            | 29-12-1997             |
|   |                        | EP 0957113 A                            | 17-11-1999             |
|   |                        | JP 11502243 T                           | 23-02-1999             |
|   |                        | WO 9628477 A                            | 19-09-1996             |
|   |                        | US 5618894 A                            | 08-04-1997             |
|   |                        | US 5939501 A                            | 17-08-1999             |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**